

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083834

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/22

H01M 2/26

(21)Application number : 08-237869

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1996

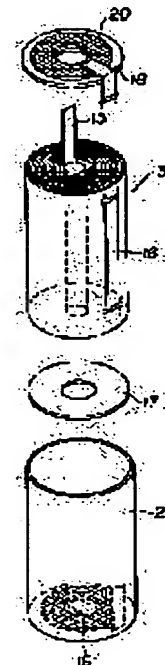
(72)Inventor : OGAWA TAKUSHI  
SAGISAKA HIROTO  
TSURUMI MICHIAKI  
NAGURA HIDEAKI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high capacity of a non-aqueous electrolytic secondary battery of which an electrode unit is produced by rolling a cathode containing a cathode active material to reversely carry out electrochemical reactions with lithium ion, an anode of a lithium ion-absorptive and desorptive carbon material, and a separator between the cathode and anode and which is produced by inserting the electrode unit in a bottomed cylindrical anode can and carries out charging and discharging reactions by moving lithium ion in a non-aqueous electrolytic liquid between the cathode and the anode.

**SOLUTION:** Being electrically connected with an anode of an electrode unit 3 through an anode lead 16, lithium or a lithium alloy 19 is installed between the electrode unit 3 and the bottom part of the anode can 2 so as to be electrically kept from the cathode of the electrode unit 3. Consequently, after lithium or the lithium alloy 19 is dissolved as lithium ion in a non-aqueous electrolytic liquid, lithium ion is quickly absorbed and stored in the anode of the electrode unit 3 and irreversible capacity caused at the time of initial charging and discharging time can be supplemented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83834

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
2/22			2/22	
2/26			2/26	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-237869

(22)出願日 平成8年(1996)9月9日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 小川 琢司

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 鷺坂 博人

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 鶴見 通昭

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

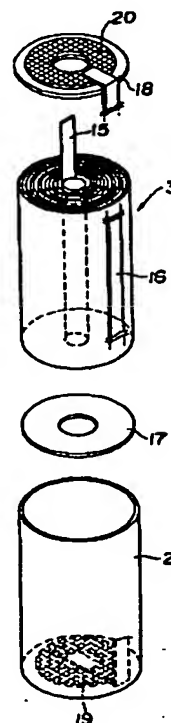
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

## (57)【要約】

【課題】 リチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行う正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なカーボン材料からなる負極とがセパレータを介して巻回された電極群を有底筒状の負極缶に挿設し、これら正極、負極間でリチウムイオンが非水電解液中を移動することによって充放電反応が行われる非水電解液二次電池において、その高容量化を実現する。

【解決手段】 電極群3と負極缶2の底部との間に、当該電極群3の負極に負極リード16を介して電気的に接続されると共に当該電極群3の正極と電気的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金19を設置する。これにより、リチウムまたはリチウム合金19がリチウムイオンとなって非水電解液に溶解した後、電極群3の負極に速やかに吸蔵され、初回充放電時に生じる不可逆容量が補填される。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** リチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行う正極活物質を含む正極（5）と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なカーボン材料からなる負極（6）とがセパレータ（7）を介して巻回された電極群（3）を有底筒状の負極缶（2）に挿設し、これら正極、負極間でリチウムイオンが非水電解液中を移動することによって充放電反応が行われる非水電解液二次電池（1）において、前記電極群と前記負極缶の底部との間に、当該電極群の負極に負極リード（16）を介して電氣的に接続されると共に当該電極群の正極と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金（19）を設置したことを特徴とする非水電解液二次電池。

**【請求項2】** 電極群（3）と負極缶（2）の開口部との間に、当該電極群の負極（6）に負極リード（16）を介して電氣的に接続されると共に当該電極群の正極（5）と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金（20）を設置したことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

**【請求項3】** 負極リード（16）にエキスパンドメタルを貼り付けて導通させ、その上にリチウムまたはリチウム合金（19、20）を圧着したことを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水電解液二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電反応を行う非水電解液二次電池に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** この種の非水電解液二次電池は、放電容量が大きく、高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に大きな期待が寄せられている。

**【0003】** また、一定体積で高容量化を図るため、高容量な正極材料、負極材料の研究開発が盛んに行われている。非水電解液二次電池を充電した場合、リチウムイオンが正極から放出されて負極に吸蔵される。このとき、負極に吸蔵されるべきリチウムイオンや負極に吸蔵されたリチウムイオンが電解液の分解反応に消費されたり、炭素と化合物を作ったりして、負極より放出されるリチウムイオン量が吸蔵されたリチウムイオン量よりも少なくなる。これは電池の高容量化を妨げる一因となっている。

**【0004】** そこで、負極にリチウムまたはリチウム合金を電氣的に接触させて反応させることにより、初回充放電時に生じる不可逆容量を補填して容量向上を図る方法が知られている。例えば、特開昭60-235372号公報に開示されているように、リチウムまたはリチウム合金を負極の長さ方向に添付する方法（第1の方法）や、特開昭63-2247号公報に開示されているよう

に、負極リードにリチウムまたはリチウム合金を添付して炭素材へリチウムイオンを吸蔵させる方法（第2の方法）が提案されている。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかし、第1の方法では、リチウムまたはリチウム合金の溶解がその添付位置から負極の長さ方向に拡散して進行するため、リチウムイオンが吸蔵されるまでに長時間を要するという不都合があった。

**【0006】** 一方、第2の方法では、リチウムまたはリチウム合金が負極リードに接触している部分から溶け出し、負極リードへの添付のされ方によっては、負極リードに接触している部分のみ溶解し、接触していないリチウムまたはリチウム合金が負極缶内で溶けずに残ってしまう恐れがあった。

**【0007】** 本発明は、上記事情に鑑み、リチウムまたはリチウム合金を短時間で残らず溶解させて高容量化を実現することが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】** すなわち本発明は、リチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行う正極活物質を含む正極（5）と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なカーボン材料からなる負極（6）とがセパレータ（7）を介して巻回された電極群（3）を有底筒状の負極缶（2）に挿設し、これら正極、負極間でリチウムイオンが非水電解液中を移動することによって充放電反応が行われる非水電解液二次電池（1）において、前記電極群と前記負極缶の底部との間に、当該電極群の負極に負極リード（16）を介して電氣的に接続されると共に当該電極群の正極と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金（19）を設置するようにして構成される。

**【0009】** また本発明は、上記電極群（3）と上記負極缶（2）の開口部との間に、当該電極群の負極（6）に負極リード（16）を介して電氣的に接続されると共に当該電極群の正極（5）と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金（20）を設置するようにして構成される。

**【0010】** また本発明は、上記負極リード（16）にエキスパンドメタルを貼り付けて導通させ、その上に上記リチウムまたはリチウム合金（19、20）を圧着するようにして構成される。

**【0011】** なお、括弧内の番号等は図面における対応する要素を表わす便宜的なものであり、従って、本発明は図面上の記載に限定拘束されるものではない。このことは「特許請求の範囲」の欄についても同様である。

**【0012】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明による非水電解液二次

電池の一実施形態を示す正断面図、図2は図1に示す非水電解液二次電池の要部を示す図であり、(a)は負極リードにリチウムまたはリチウム合金を貼り付けた状態を示す斜視図、(b)はその負極リードを折り曲げた状態を示す正面図、図3は本発明による非水電解液二次電池の別の実施形態の要部を示す分解斜視図、図4は非水電解液二次電池のサイクル特性を示すグラフである。

【0013】本発明による非水電解液二次電池1は、図1に示すように、有底円筒状の負極缶2を有しており、負極缶2内には渦巻状の電極群3が挿設されている。この電極群3は正極5と負極6とがセパレータ7を介して渦巻状に巻回されたものであり、正極5はリチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行う正極活物質を含んでおり、負極6はリチウムイオンを吸蔵、放出可能なカーボン材料から構成されている。

【0014】また、負極缶2の開口部には絶縁ガasket 13を介して封口体12が嵌着されており、封口体12は正極端子9、安全弁10、封口板11から構成されている。さらに、電極群3の正極5と封口板11の間には正極リード15が両者を導通する形で設けられており、電極群3の負極6と負極缶2の底部との間には負極リード16が両者を導通する形で設けられている。なお、電極群3と負極リード16の間には円環状の濾紙などの隔離部材17が介在しており、この隔離部材17によって電極群3の正極5は負極リード16および負極缶2の底部から電気的に隔離されている。

【0015】本発明による非水電解液二次電池1は以上のような構成を有するので、この非水電解液二次電池1を組み立てる際には次の手順による。

【0016】まず、帯状の正極5に正極リード15を貼付すると共に、帯状の負極6に負極リード16を貼付し、これら正極5、負極6をセパレータ7を挟んで積層した後、これを渦巻状に巻回して電極群3を作製する。

【0017】次いで、図2(a)に示すように、この負極リード16に円環状のリチウムまたはリチウム合金19を貼り付けた後、図2(b)に示すように、負極リード16を直角に折り曲げる。すると、リチウムまたはリチウム合金19が電極群3の下方に位置決めされるが、このとき電極群3とリチウムまたはリチウム合金19との間に隔離部材17を挿入する。

【0018】次に、これを負極缶2内に挿入し、負極リード16を負極缶2の底部に溶接した後、封口体12を溶接する。

【0019】最後に、負極缶2内に非水電解液を注入すると共に、封口体12に絶縁ガasket 13を装着し、これを負極缶2の開口部に嵌着して封口する。

【0020】ここで非水電解液二次電池1の組立が終了するが、負極缶2内のリチウムまたはリチウム合金19は、リチウムイオンとなって非水電解液に溶解した後、負極6に吸蔵され、不可逆容量分が補填される。その結

果、正極5が初回充電時に放出したリチウムイオンが、放電時に100%戻ってくるので、電池容量が向上する。この際、リチウムまたはリチウム合金19の溶解は負極6の幅方向に進行するため、リチウムイオンの吸蔵は短時間で行われる。また、リチウムまたはリチウム合金19と電極群3との間には隔離部材17が介在しているので、リチウムまたはリチウム合金19が正極5と短絡することはない。

【0021】なお、上述の実施形態においては、電極群3の下方にリチウムまたはリチウム合金19を設置した非水電解液二次電池1について説明したが、図3に示すように、電極群3の下方に隔離部材17を介してリチウムまたはリチウム合金19を設置すると共に、電極群3の上方に隔離部材18を介してリチウムまたはリチウム合金20を設置してもよい。このとき、リチウムまたはリチウム合金19を負極リード16に貼り付けて電極群3の負極6に電気的に接続すると共に、隔離部材17によってリチウムまたはリチウム合金19と電極群3の正極5とを電気的に隔離する。また、リチウムまたはリチウム合金20を負極リード16に貼り付けて電極群3の負極6に電気的に接続すると共に、隔離部材18によってリチウムまたはリチウム合金20と電極群3の正極5とを電気的に隔離し、かつリチウムまたはリチウム合金20が正極リード15に接触しないようにする。このように電極群3の上下にリチウムまたはリチウム合金19、20を設置した場合には、リチウムまたはリチウム合金19、20の溶解が電極群3の上下両側から同時に進行するので、リチウムイオンの吸蔵に要する時間が一層短くなる。

【0022】また、上述の実施形態においては、負極リード16にリチウムまたはリチウム合金19、20を貼り付ける場合について説明したが、負極リード16にエキスパンドメタル(図示せず)を貼り付けて導通させ、その上にリチウムまたはリチウム合金19、20を圧着してもよい。その場合、このエキスパンドメタルによってリチウムまたはリチウム合金19、20の溶解が全体的に均等に行われるようになるので、リチウムまたはリチウム合金19、20が負極缶2内で溶けずに残ってしまう事態は発生しない。

【0023】上述の効果を確認するため、本発明品および従来品を試作し、両者のサイクル特性を比較した。その結果を図4にグラフで示す。図4から明らかなように、従来品(波線のグラフ)では初期の容量が低く、またサイクルに伴って容量が低下したのに対して、本発明品(実線のグラフ)では初期の容量が高く、またサイクルに伴う容量低下がみられなかった。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

<実施例>  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{O}$ 等の正極活物質91重量部、導電剤としてのグラファ

イト6重量部およびバインダとしてのポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーにする。なお、ここで用いる原材料は、厳密に脱水され、秤量・混合以降の作業は30%以下の湿度雰囲気で行われる。

【0025】このスラリーを集電体の厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、ローラプレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状の正極を調製した。

【0026】また、グラファイト系、非晶質系またはコークス系の粉碎した炭素材90重量部およびバインダとしてのポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーにする。なお、ここでは厳密に脱水した原材料を用い、秤量・混合以降の作業は30%以下の湿度雰囲気で行われる。

【0027】このスラリーを集電体の厚さ10 $\mu$ mの銅箔の両面に均一に塗布し、ローラプレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状の負極を調製した。

【0028】これら正極、負極を厚さ20 $\mu$ mの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを各1枚用いて積層して巻回することによって、渦巻状の電極群を組み立てた。

【0029】さらに、各々の集電体にリードを抵抗溶接し、正極リードの先からは隔離部材を通し、正極リード側の先に防爆弁を溶接した。一方、負極リードは上下両側にはみ出すよう抵抗溶接し、上端側は正極リードに接触しない長さに切り、円環状に切り取ったリチウムまたはリチウム合金を貼り付けた。また、負極缶の底部にも\*

	1サイクル充電容量	1サイクル放電容量	放電保存後の容量	放電保存後の容量維持率
本発明	1020 mAh	1018 mAh	967 mAh	95.0%
従来例	1013 mAh	812 mAh	568 mAh	70.0%

【0036】表2から明らかなように、放電保存後の容量維持率は、従来品では70.0%であったのに対して、本発明品では95.0%まで向上した。

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、リチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行う正極活物質を含む正極5と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なカーボン材料からなる負極6とがセパレータ7を介して巻回された電極群3を有底筒状の負極缶2に挿設し、これら正極5、負極6間でリチウムイオンが非水電解液中を移動することによって充放電反応が行われる非水電解液二次電池1において、前記電極群3と前記負極缶2の底部との間に、当該電極群3の負極6に負極リード16を介して電氣的に接続されると共に当該電極群3の正極5と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金19を設置するようにして構成したので、負極缶2内のリチウムまたはリチウム合金19がリチウムイオンとな

\*円環状のリチウムまたはリチウム合金を貼り付けた。リチウムまたはリチウム合金の貼り付け重量は、負極材の種類によって表1のとおりとした。

#### 【0030】

##### 【表1】

負極材の種類	不可逆容量 (mAh/g)	貼り付け重量 (mg)
グラファイト	90 ~ 120	23 ~ 31
コークス	90 ~ 120	23 ~ 31
ハードカーボン	150 ~ 190	39 ~ 50

【0031】電極群の上下のリチウムまたはリチウム合金の間に円環状の隔離部材を挟み込んで負極缶に挿入し、隔離部材の中央孔より負極リードを負極缶の底部に溶接した。

【0032】先に調製した非水電解液を注入して電極群を含浸させ、防爆弁と閉塞用の蓋を重ね、それらの外周を絶縁ガasketで密着させ、負極缶の開口部をかしめて封口し、単3型の電池（本発明品）を組み立てた。

【0033】＜比較例＞他方、比較のため、リチウムまたはリチウム合金を添付せずに、上記組立手順に従って単3型の電池（従来品）を組み立てた。

【0034】＜電池の放電後保存試験（60℃、20日）＞これらの電池（本発明品、従来品）について放電後保存試験（60℃、20日）を実施した。その結果を表2に示す。

#### 【0035】

##### 【表2】

	1サイクル充電容量	1サイクル放電容量	放電保存後の容量	放電保存後の容量維持率
本発明	1020 mAh	1018 mAh	967 mAh	95.0%
従来例	1013 mAh	812 mAh	568 mAh	70.0%

って非水電解液に溶解した後、負極6に吸蔵されることから、初回充電時に負極6の表面の改質に使われる正極5のリチウムを可逆容量として使用することが可能となり、非水電解液二次電池1の高容量化を実現することができる。また、このリチウムまたはリチウム合金19の溶解は負極6の幅方向に進行するので、リチウムイオンの吸蔵は速やかに行われ、そのため非水電解液二次電池1の製造日数を短縮することが可能となる。

【0038】また本発明によれば、上記電極群3と上記負極缶2の開口部との間に、当該電極群3の負極6に負極リード16を介して電氣的に接続されると共に当該電極群3の正極5と電氣的に隔離される形でリチウムまたはリチウム合金20を設置するようにして構成したので、上述した効果に加えて、リチウムまたはリチウム合金19、20の溶解が電極群3の上下両側から同時に進行するため、リチウムイオンの吸蔵に要する時間を一層短くすることができる。

【0039】また本発明によれば、上記負極リード16にエキスパンドメタルを貼り付けて導通させ、その上に上記リチウムまたはリチウム合金19、20を圧着するようにして構成したので、上述した効果に加えて、エキスパンドメタルによってリチウムまたはリチウム合金19、20の溶解が全体的に均等に行われるため、リチウムまたはリチウム合金19、20が負極缶2内で溶けずに残ってしまう事態の発生を防止することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による非水電解液二次電池の一実施形態を示す正断面図である。

【図2】図1に示す非水電解液二次電池の要部を示す図であり、(a)は負極リードにリチウムまたはリチウム合金を貼り付けた状態を示す斜視図、(b)はその負極\*

\* リードを折り曲げた状態を示す正面図である。

【図3】本発明による非水電解液二次電池の別の実施形態の要部を示す分解斜視図である。

【図4】非水電解液二次電池のサイクル特性を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

1 ……非水電解液二次電池

2 ……負極缶

3 ……電極群

5 ……正極

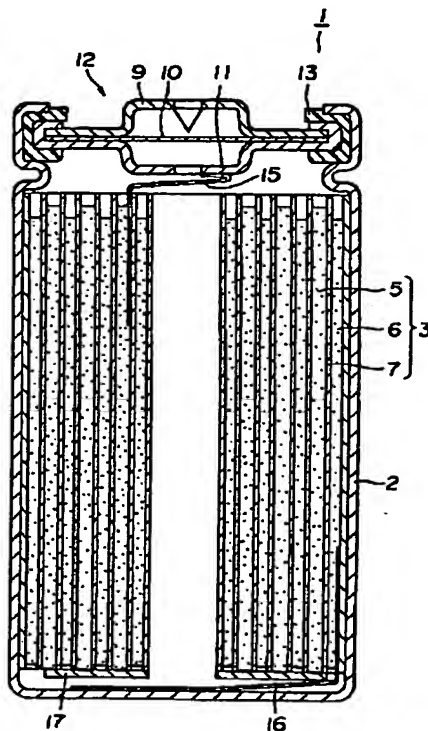
6 ……負極

7 ……セパレータ

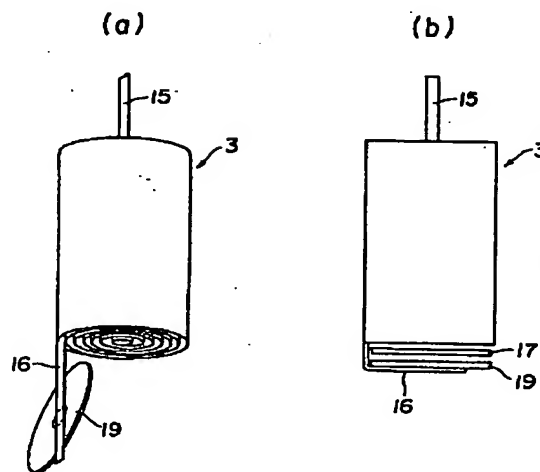
16 ……負極リード

19、20 ……リチウムまたはリチウム合金

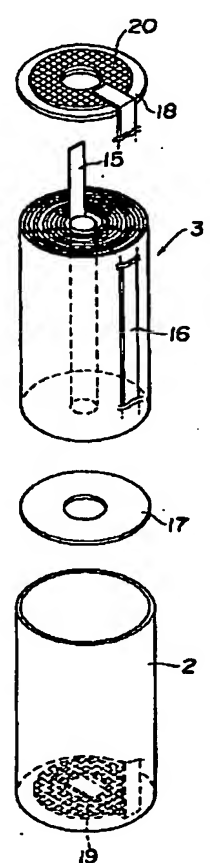
【図1】



【図2】



【図3】

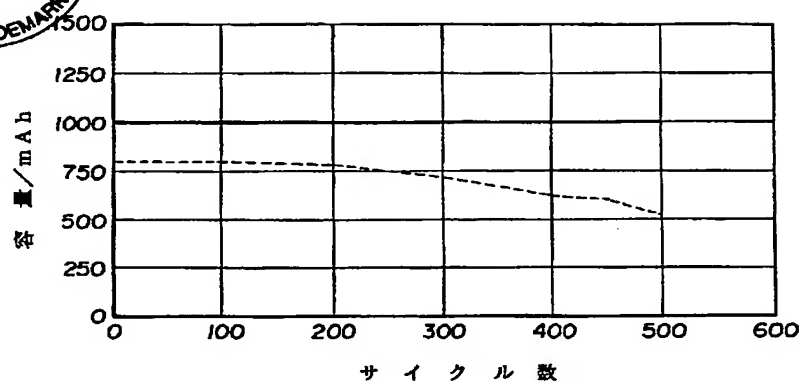




(6)

特開平10-83834

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 名倉 秀哲  
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内